

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-534956

(P2005-534956A)

(43) 公表日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. ⁷		F I		テーマコード (参考)	
G03 F	7/004	G03 F	7/004	503 A	2H025
G03 F	7/039	G03 F	7/039	601	2H096
G03 F	7/38	G03 F	7/38		
G03 F	7/40	G03 F	7/40	501	
H01 L	21/027	H01 L	21/30	502 R	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 36 頁)					
(21) 出願番号	特願2004-518240 (P2004-518240)	(71) 出願人	592188748 アーチ・スペシャルティ・ケミカルズ・インコーポレイテッド OLIN MICROELECTRONIC CHEMICALS, INC. アメリカ合衆国コネティカット州06856-5204, ノーウォーク, ピー・オー・ボックス5204, メリットセヴン501		
(86) (22) 出願日	平成15年6月19日 (2003. 6. 19)	(74) 代理人	100091731 弁理士 高木 千嘉		
(85) 翻訳文提出日	平成17年2月9日 (2005. 2. 9)	(74) 代理人	100127926 弁理士 結田 純次		
(86) 国際出願番号	PCT/US2003/021031	(74) 代理人	100105290 弁理士 三輪 昭次		
(87) 国際公開番号	W02004/002955				
(87) 国際公開日	平成16年1月8日 (2004. 1. 8)				
(31) 優先権主張番号	60/391, 850				
(32) 優先日	平成14年6月26日 (2002. 6. 26)				
(33) 優先権主張国	米国 (US)				
(81) 指定国	EP (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), JP, KR, SG				

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性組成物

(57) 【要約】

e) 構造 (A) の化合物を 1 つまたはそれ以上含有する第 1 の光酸発生剤 (PAG) 化合物 P 1 ; f) 構造 (B) の化合物を 1 つまたはそれ以上含有する第 2 の光酸発生剤化合物 P 2 ; および g) そのアルカリ溶解性が酸感受性部分の存在によって抑えられまたはそのアルカリ溶解性が酸、場合によっては熱による処理によって取り戻されるポリマー成分を含むポリマーであって、それが、モノマー単位 (C) を含むポリマー 1 つまたはそれ以上からなるもの ; および h) 溶媒を含む、基板上にパターン化された画像を作成するのに使用するための放射線感受性組成物。すべての化学式構造は明細書中に定義されている。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

a) 構造 (A) の化合物を 1 つまたはそれ以上含む第 1 の光酸発生剤 (PAG) 化合物 P 1 ;

b) 構造 (B) の化合物を 1 つまたはそれ以上含む第 2 の光酸発生剤化合物 P 2 ;

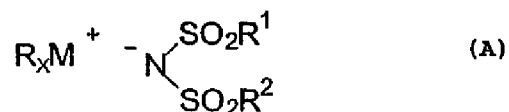
c) 酸感受性部分の存在によってアルカリ溶解性が抑えられ、また酸および場合によっては熱での処理によってアルカリ溶解性が取り戻されるアルカリ可溶性樹脂成分を含むポリマー成分であって、このポリマーが、モノマー単位 (C) を含む 1 つまたはそれ以上のポリマーからなるもの ; および

d) 溶媒

10

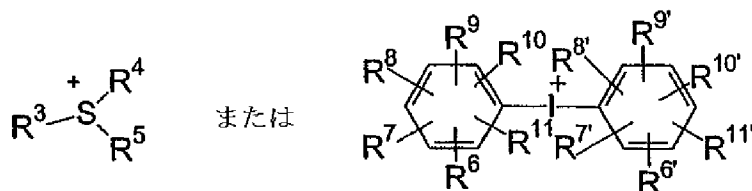
を含む放射線感受性組成物であって、ここで構造 (A) は式 :

【化 1】



(式中、 R_xM^+ は

【化 2】



20

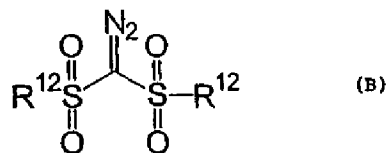
であり、

R^1 および R^2 はそれぞれ独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ のフルオロアルキル基からなる群から選択されるか、または R^1 および R^2 はともに N と結合して、 y が 4 ~ 12 である $(\text{F}_2\text{C})_y\text{N}$ 環を生成し ; R^3 、 R^4 、および R^5 は非置換のアリール、アルキルまたはアルファークトメチル基、もしくは酸感受性基で置換されたこのような基からそれぞれ独立に選択され、または R^3 および R^4 は S 原子とともにシクロアルキルスルフォニウム環を生成し ; $\text{R}^6 \sim \text{R}^{11}$ および $\text{R}^{6'} \sim \text{R}^{11'}$ は分枝状または線状のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、水素、G が酸感受性基であるとした OCOC_2G 、 $\text{OCH}_2\text{COC}_2\text{G}$ または OG から独立に選択される) を有し ;

30

構造 (B) は式 :

【化 3】



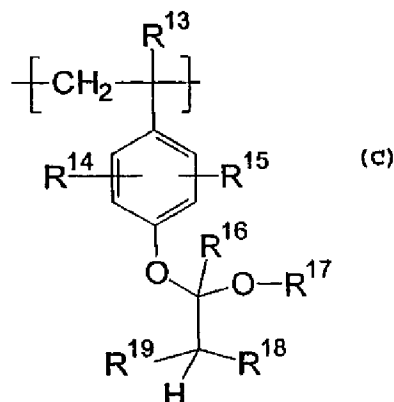
40

(式中、各々の R^{12} は線状、環式もしくは分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のフルオロアルキル基、置換または非置換のフェニル基、置換または非置換のナフタレン基、 $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ の環式または脂環式の炭化水素、および線状、環式または分枝状の $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$ のアルキル基からなる群から独立に選択される)

を有し ; そして

モノマー単位 (C) は式 :

【化 4】



10

(式中、 R^{13} はH、 $C_1 \sim C_4$ の低級アルキル、 CN および $CH_2CO_2R^{20}$ からなる群から選択され； R^{14} および R^{15} はH、線状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル、およびハロゲンからなる群から独立に選択され； R^{16} はHおよび分枝状または線状の $C_1 \sim C_4$ のアルキルからなる群から選択され； R^{17} は置換または非置換のフェニル、置換または非置換の線状、分枝状または環状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであって場合によってはエーテルまたはエステル基を含むもの、置換または非置換のフェニルアルキレン、および置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンからなる群から選択され； R^{18} および R^{19} はH、線状または分枝状または環式の $C_1 \sim C_{14}$ のアルキル、および $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基からなる群からそれぞれ独立に選択され； R^{20} は $C_1 \sim C_{14}$ の分枝した、線状または環式のアルキル、置換または非置換のフェニル、および $C_7 \sim C_{14}$ 環式基からなる群から選択される)を有する、上記放射線感受性組成物。

20

【請求項 2】

組成物中に含まれる光酸発生剤化合物の全量が組成物中に含まれる固形物の約0.05～約20重量%であり、また光酸発生剤化合物P1が組成物に含まれる光酸発生剤化合物全体の約25～約99重量%を占め、そして第2の光酸発生剤化合物P2が約1～約75重量%を占める請求項1に記載の放射線感受性組成物。

【請求項 3】

組成物中に含まれる光酸発生剤化合物の全量が組成物中に含まれる固形物の約1～約15重量%であり、また光酸発生剤化合物P1が組成物に含まれる光酸発生剤化合物全体の約35～約90重量%を占め、そして第2の光酸発生剤化合物P2が約10～約65重量%を占める請求項1に記載の放射線感受性組成物。

30

【請求項 4】

組成物中に含まれる光酸発生剤化合物の全量が組成物中に含まれる固形物の約0.05～約20重量%であり、また光酸発生剤化合物P1が組成物に含まれる光酸発生剤化合物全体の約60～約80重量%を占め、そして第2の光酸発生剤化合物P2が約20～約40重量%を占める請求項1に記載の放射線感受性組成物。

【請求項 5】

ポリマー成分が組成物に含まれる固形物全体の約75～約95重量%を占める請求項1に記載の放射線感受性組成物。

40

【請求項 6】

構造(A)においてMがSであり、そして R^1 および R^2 が $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキルであり、また構造(B)において R^{12} が線状、分枝状または環式の $C_1 \sim C_7$ アルキルである請求項1に記載の放射線感受性組成物。

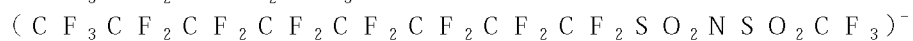
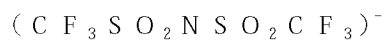
【請求項 7】

R^1 および R^2 が $C_1 \sim C_6$ の異なるパーフルオロアルキル基である請求項6に記載の放射線感受性組成物。

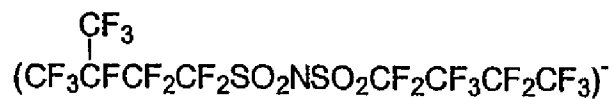
【請求項 8】

50

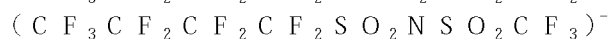
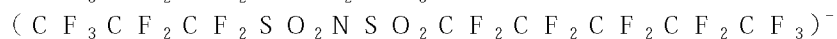
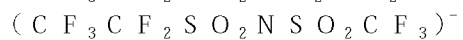
光酸発生剤化合物 P 1 において、 $(R^1 SO_2 NSO_2 R^2)^-$ 基が、



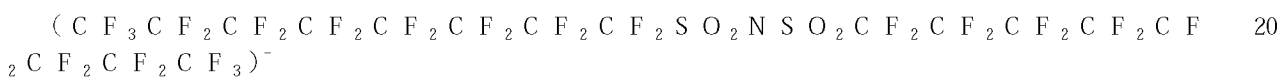
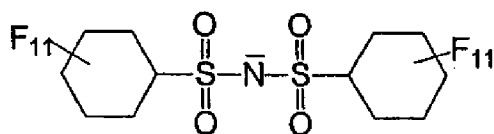
【化 5】



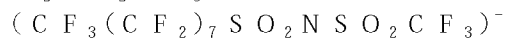
10



【化 6】

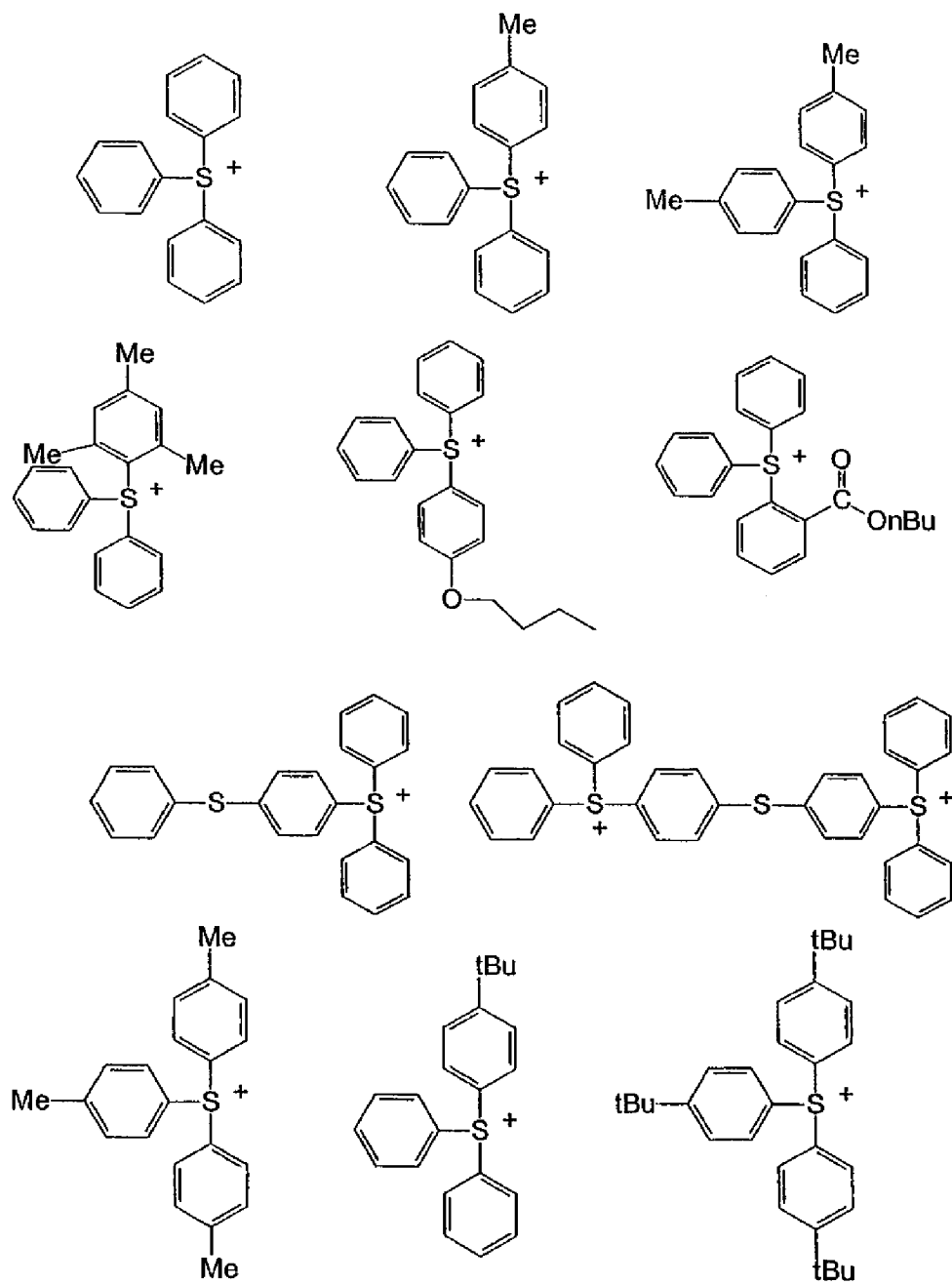


20



からなる群から選択され、そして置換または非置換の $R^3 R^4 R^5 S^+$ 基が

【化 7】

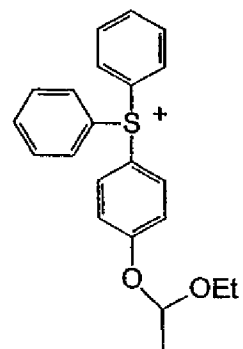
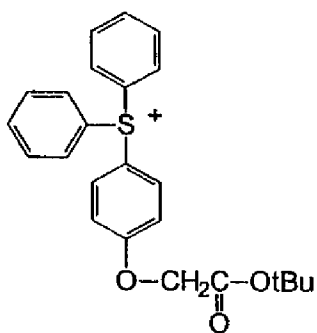
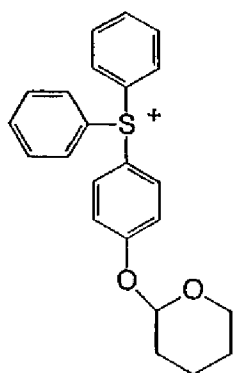
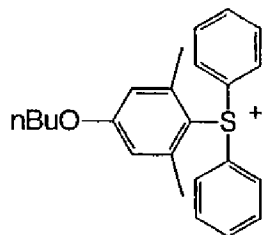


10

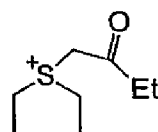
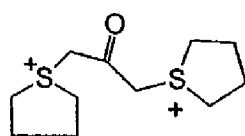
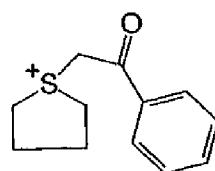
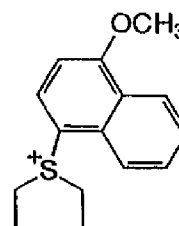
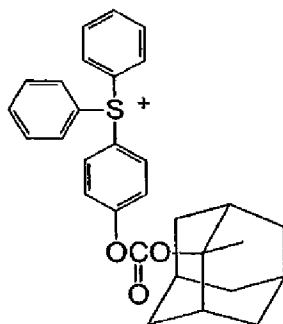
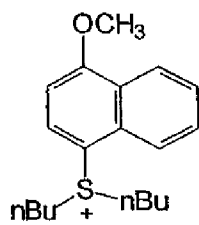
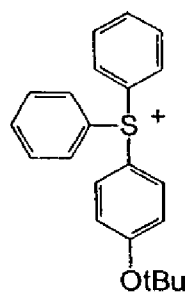
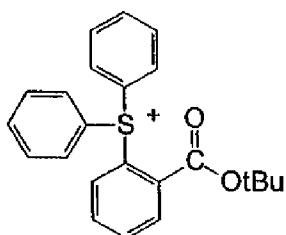
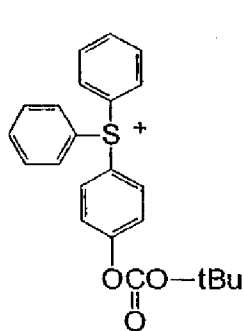
20

30

【化 8】



【化 9】



10

20

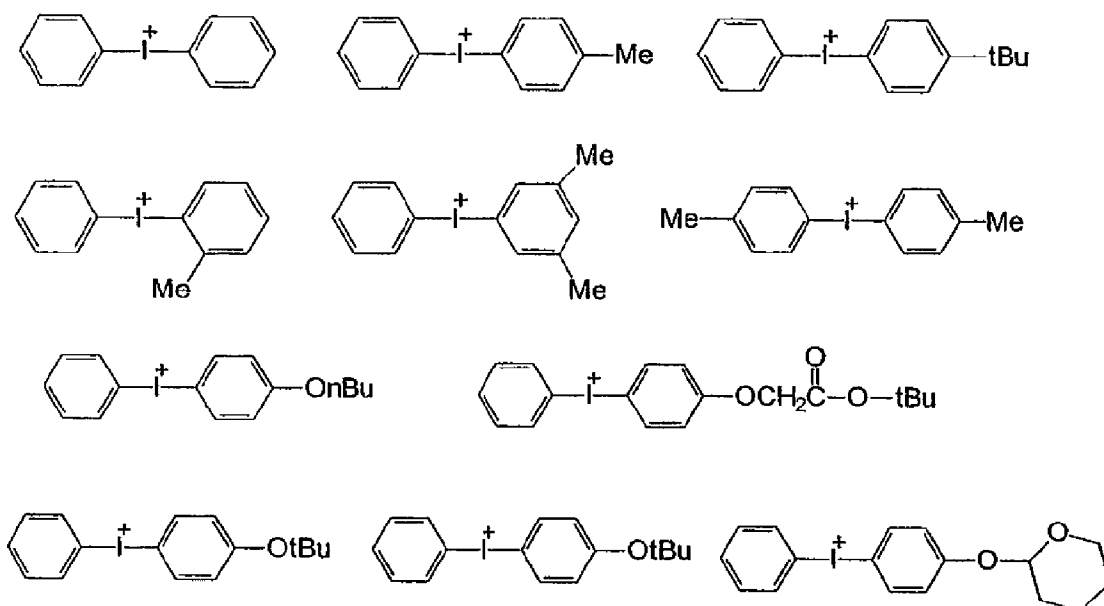
30

40

50

からなる群から選択され、ジアリールヨードニウム陽イオンが、

【化 10】



10

20

からなる群から選択され、

そして第2の光酸発生剤化合物P2において、各 R^{12} 基が、メチル、エチル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、シクロヘキシル、パーフルオロブチル、フェニル、メトキシフェニル、ブロモフェニル、4-メトキシナフタレン、ナフタレン、およびアダマンチルからなる群から独立に選択され；そして

モノマー単位(C)を含むポリマーにおいて、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHであり、そして R^{17} が $C_1 \sim C_4$ の線状または分枝状のアルキルおよび置換または非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンからなる群から選択される請求項1に記載の放射線感受性組成物。

【請求項9】

ポリマー成分がアクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、ビニルエステル、置換および非置換のスチレンからなる群から選択される追加のモノマー単位を含む請求項8に記載の放射線感受性組成物。

【請求項10】

ポリマー成分がヒドロキシスチレンである追加のモノマー単位を含む請求項1に記載の放射線感受性組成物。

【請求項11】

光酸発生剤化合物P1が、

4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロブタンスルホニル)イミド、

4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロエタンスルホニル)イミド、

2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロブタンスルホニル)イミド、

2,4,6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロエタンスルホニル)イミド、

トルエンジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロブタンスルホニル)イミド、

トルエンジフェニルスルホニウム-ビス-(パーフルオロエタンスルホニル)イミド、

トルエンジフェニルスルホニウム-(トリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニル)イミド、

30

40

50

トリスー（第3級－ブチルフェニル）スルホニウム－（トリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニル）イミド、

トリスー（第3級－ブチルフェニル）スルホニウム－ビスー（パーフルオロブタンスルホニル）イミド、

トリスー（第3級－ブチルフェニル）スルホニウム－ビスー（トリフルオロメタンスルホニル）イミド

からなる群から選択され、

光酸発生剤化合物 P 2 がビス（第3級－ブチルスルホニル）イミドであり、そして

ポリマー成分が 4－[1－（2－シクロヘキシルエトキシ）－エトキシ] スチレン－コ－4－[1－（t－ブトキシ）－エトキシ] スチレン－コ－4－ヒドロキシスチレン－コ－4－t－ブチルスチレンコポリマー、[4－（1－エトキシエトキシ）スチレン－コ－4－ヒドロキシスチレン、およびこれらの混合物から選択される、請求項 1 に記載の放射線感受性組成物。

10

【請求項 1 2】

a. 好適な基板上に請求項 1 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；

b. コートされた基板をプレベークし；

c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；

d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；

e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして

20

f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 1 3】

a. 好適な基板上に請求項 2 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；

b. コートされた基板をプレベークし；

c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；

d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；

30

e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして

f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 1 4】

a. 好適な基板上に請求項 3 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；

b. コートされた基板をプレベークし；

c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；

40

d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；

e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして

f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 1 5】

a. 好適な基板上に請求項 4 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；

b. コートされた基板をプレベークし；

50

- c. コートされプレベーキングされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベーキングし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 16】

- a. 好適な基板上に請求項 5 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベーキングし；
- c. コートされプレベーキングされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベーキングし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 17】

- a. 好適な基板上に請求項 6 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベーキングし；
- c. コートされプレベーキングされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベーキングし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 18】

- a. 好適な基板上に請求項 7 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベーキングし；
- c. コートされプレベーキングされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベーキングし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 19】

- a. 好適な基板上に請求項 8 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベーキングし；
- c. コートされプレベーキングされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベーキングし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることにより画像を硬化する

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 20】

- a. 好適な基板上に請求項 9 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベークし；
- c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

10

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 21】

- a. 好適な基板上に請求項 10 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベークし；
- c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

20

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【請求項 22】

- a. 好適な基板上に請求項 11 に記載の放射線感受性組成物をコーティングすることによりコートされた基板を作成し；
- b. コートされた基板をプレベークし；
- c. コートされプレベークされた基板を化学放射線で露光し；
- d. コートされ露光された基板を場合によってはポストベークし；
- e. コートされ露光された基板を現像液によって現像することにより、コートされた基板上に硬化していないレリーフ画像を形成し；そして
- f. コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることにより画像を硬化する

30

段階からなる、基板上にパターン化された画像を作成する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は高い解像度、優れたフォトスピード（photospeed）および優れた焦点深度を有し、同時に半導体デバイスの製造に有用なライン幅およびフィルム厚さの減少をもたらす感光性組成物に関し、またこのような半導体デバイスを製造するために基板上に画像形成されたパターンを作成するためにこのような感光性組成物を使用する方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

先進的なレジストには通常、光分解によって生成される酸が、アルカリ可溶化部分を保護する酸感受性基を除去することによりアルカリ不溶性からアルカリ可溶性への溶解性の転換を触媒する化学増幅と称される技術が用いられる。この種の感光性組成物中でしばしば使用されるポリマーには、ヒドロキシスチレン単位を含むポリマーにビニルエーテルを反応させることから得られるアセタールがある。例えば参照によって本記載に加入されている米国特許第 5,928,818 号、米国特許第 5,834,531 号および第 5,558,

50

976号中に見られるような、アセタールで保護されたポリヒドロキシスチレンをベースとする化学的に増幅されたレジストはよく知られている。好ましい特性そして化学的に増幅された他の物質にしばしばまさる利点には、低温での加工及びベーキング温度の変動に対して、感度が影響を受けにくいことが含まれる。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

半導体産業はますます小さいフィーチャ（feature）を要求するので、半導体デバイスの製造で使用されるフォトリソは改善された解像度を必要とする。要求解像度が一層小さいものまでになるにつれ、従来小さかった問題を解決することが一層重要になる。このような問題の2つは、性能がフィルム厚さおよびラインの崩壊に依存することである。解像度の増大が必要になるにつれ、加工寛容度を維持するためには、可能な限り深い焦点深度を得ることが一層重要である。本発明の目的は、大きなライン崩壊およびフィルム厚さへの依存性を少なくすると同時に、解像度、優れたフォトスピード、および優れたDOFを有する解像度組成物を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明は半導体デバイスの製造で有用な放射線感受性組成物に関する。この放射線感受性組成物は、

a) 構造（A）の化合物を1つまたはそれ以上含む第1の光酸発生剤（PAG）化合物 P1；

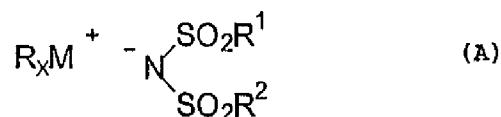
b) 構造（B）の化合物を1つまたはそれ以上含む第2の光酸発生剤化合物 P2；

c) 酸感受性部分の存在によってアルカリ溶解性が抑えられ、また酸および場合によっては熱での処理によってアルカリ溶解性が取り戻されるアルカリ可溶性樹脂成分を含むポリマー成分であって、このポリマーが、モノマー単位（C）を含む1つまたはそれ以上のポリマーからなるもの；および

d) 溶媒

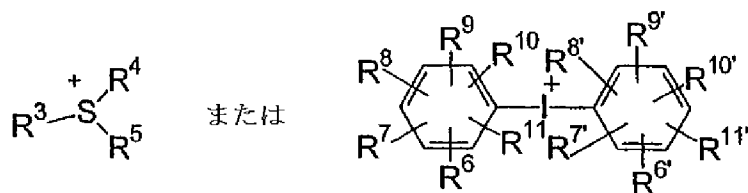
を含み、ここで構造（A）は式：

【化1】



（式中、 R_xM^+ は

【化2】



であり、

R^1 および R^2 はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{12}$ のフルオロアルキル基であるか、または R^1 および R^2 はともにNと結合して、 y が4～12である $(F_2C)_yN$ 環を生成し； R^3 、 R^4 、および R^5 は非置換のアリール、アルキルまたはアルファークトメチル基、および酸感受性基で置換されたこのような基からそれぞれ独立に選択され、または R^3 および R^4 はS原子とともにシクロアルキルスルフォニウム環を生成し； $R^6 \sim R^{11}$ および $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ は分枝状または線状のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、水素、Gが酸感受性基であるとした $OC(O)G$ 、 $OC(H)C(O)G$ または OG から独立に選択される）を有し；

構造（B）は式：

10

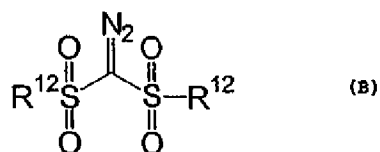
20

30

40

50

【化 3】

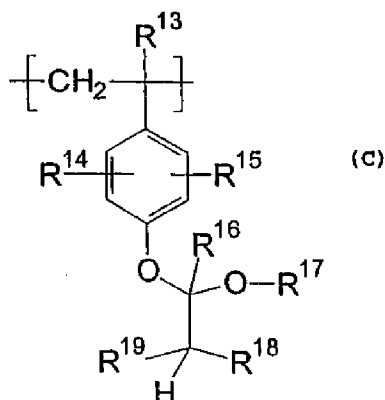


(式中、各々の R^{12} は線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のフルオロアルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基、置換もしくは非置換のナフタレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ の環式もしくは脂環式の炭化水素、または線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のアルキル基から独立に選択される)

を有し；

そしてモノマー単位 (C) は式：

【化 4】



(式中、 R^{13} は H 、 $C_1 \sim C_4$ の低級アルキル、 CN 、または $CH_2CO_2R^{20}$ から選択され； R^{14} および R^{15} は H 、線状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル、またはハロゲンからそれぞれ独立に選択され、 R^{16} は H 、または分枝状もしくは線状の $C_1 \sim C_4$ のアルキルから選択され； R^{17} は置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換の線状、分枝状もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであって場合によってはエーテルもしくはエステル基を含むもの、置換または非置換のフェニルアルキレンまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンから選択され； R^{18} および R^{19} は H 、線状もしくは分枝状もしくは環式の $C_1 \sim C_{14}$ のアルキル、または $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基から独立に選択され； R^{20} は $C_1 \sim C_{14}$ の線状または分枝状または環式のアルキル、置換もしくは非置換のフェニル、または $C_7 \sim C_{14}$ 環式基から選択される)

を有する。

【0005】

本発明の感光性組成物は窒素性塩基、溶解阻害剤、コーティング添加剤、染料、界面活性剤などのような添加剤をさらに含んでよい。

【0006】

好ましい第1の光酸発生剤化合物 P1 は、M が S であり、そして R^1 および R^2 が $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキルである構造 A の化合物である。最も好ましい化合物 P1 は M が S であり、そして R^1 および R^2 が $C_1 \sim C_6$ のパーフルオロアルキルであり、また R^1 が R^2 とは異なる構造 (A) の化合物である。

【0007】

好ましい第2の光酸発生剤化合物 P2 は、 R^{12} が線状、分枝状、または環式の $C_1 \sim C_7$ のアルキルである構造 (B) の化合物である。

【0008】

モノマー単位 (C) を含む好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} が H であるものである。モノマー単位 C を含む一層好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14}

10

20

30

40

50

、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHであり、そして R^{17} が $C_1 \sim C_4$ の線状もしくは分枝状のアルキル、または置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンまたは置換もしくは非置換の線状、分枝状もしくは環式の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルで場合によってはエーテル基またはエステル基を含むものから選択されるポリマーである。モノマー単位（C）を含む最も好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHであり、そして R^{17} が $C_1 \sim C_4$ の線状もしくは分枝状のアルキル、または置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンであるポリマーである。

【0009】

発明および好ましい態様に関する詳述

本発明の放射線感受性組成物は、

a) 構造（A）の化合物を1つまたはそれ以上含む第1の光酸発生剤（PAG）化合物P1；

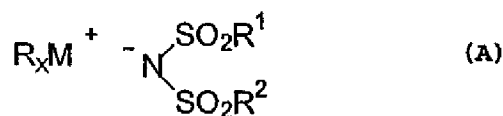
b) 構造（B）の化合物を1つまたはそれ以上含む第2の光酸発生剤化合物P2；

c) 酸感受性部分の存在によってアルカリ溶解性が抑えられ、また酸および場合によっては熱での処理によってアルカリ溶解性が取り戻されるアルカリ可溶性樹脂成分を含むポリマー成分であって、このポリマーがモノマー単位（C）を含む1つまたはそれ以上のポリマーからなるもの；および

d) 溶媒

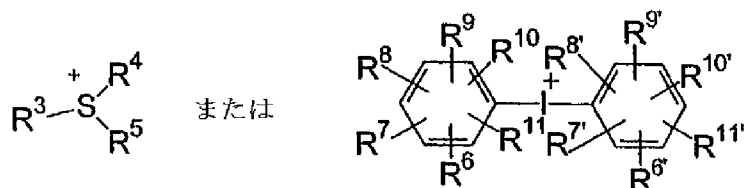
を含み、ここで構造（A）、（B）およびモノマー単位（C）は、以下の通りである：

【化5】



（式中、 $R_x M^+$ は

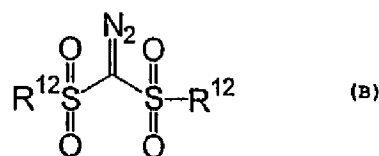
【化6】



であり、

R^1 および R^2 は $C_1 \sim C_{12}$ のフルオロアルキル基からそれぞれ独立に選択され、または R^1 および R^2 はともにNと結合して、yが4～12である $(F_2C)_yN$ 環を生成し； R^3 、 R^4 、および R^5 は非置換のアリール、アルキルまたはアルファークトメチル基、および酸感受性基で置換されたこのような基からそれぞれ独立に選択され、または R^3 および R^4 はS原子とともにシクロアルキルスルフォニウム環を生成し； $R^6 \sim R^{11}$ および $R^{6'} \sim R^{11'}$ は分枝状または線状のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、水素、Gが酸感受性基であるとした OCO_2G 、 OCH_2CO_2G またはOGから独立に選択される）；

【化7】



（式中、各々の R^{12} は線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のフルオロアルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基、置換もしくは非置換のナフタレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ の環式もしくは脂環式の炭化水素、または線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のアルキル基から独立に選択される）；

10

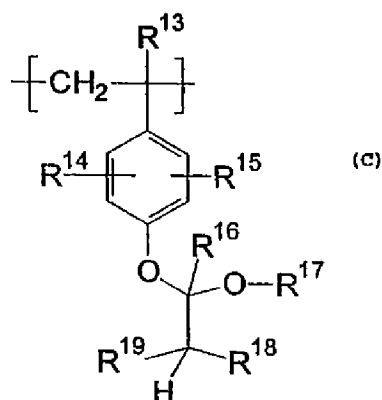
20

30

40

50

【化 8】



10

(式中、 R^{13} はH、 $C_1 \sim C_4$ の低級アルキル、CN、または $CH_2CO_2R^{20}$ から選択され； R^{14} および R^{15} はH、線状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル、またはハロゲンからそれぞれ独立に選択され、 R^{16} はH、または分枝状もしくは線状の $C_1 \sim C_4$ のアルキルから選択され； R^{17} は置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換の線状、分枝状もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであって場合によってはエーテルもしくはエステル基を含むもの、置換または非置換のフェニルアルキレンまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンから選択され； R^{18} および R^{19} はH、線状もしくは分枝状もしくは環式の $C_1 \sim C_{14}$ アルキル、または $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基からそれぞれ独立に選択され； R^{20} は $C_1 \sim C_{14}$ の分枝した線状、分枝状または環式のアルキル、置換もしくは非置換のフェニル、または $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基から選択される)。

20

【0010】

感光性組成物中の光酸発生剤の全含有率は固形物の0.05～20重量%である。好ましい範囲は約1～約15重量%である。第1の光酸発生剤化合物P1は含有光酸発生剤全体の約25～約99重量%を占める。第2の光酸発生剤化合物P2は光酸発生剤の全量の約1～約75重量%を占める。さらに、光酸発生剤が存在してもよい。第1の光酸発生剤化合物P1は、含有光酸発生剤全体の約35～約90重量%を占めるのが好ましい。第1の光酸発生剤化合物P1は、含有光酸発生剤全体の約60～約80重量%を占めるのが最も好ましい。第2の光酸発生剤化合物P2は含有光酸発生剤の全量の約10～約65重量%を占めるのが好ましい。第2の光酸発生剤化合物P2は含有光酸発生剤の全量の約20～約40重量%を占めるのが最も好ましい。

30

【0011】

酸感受性部分の存在によってアルカリ溶解性が抑えられ、また酸での処理によってアルカリ溶解性が取り戻されるアルカリ可溶性樹脂成分を含むポリマー成分は、感光性組成物の含有固形物の約75～約90重量%を占める。好ましい濃度は約80～95重量%である。

【0012】

フォトレジスト組成物のための溶媒の選定およびその濃度は、酸に不安定なポリマー中に取り入れられる官能基の種類、光酸発生剤、およびコーティング方法に主として依存する。溶媒は不活性であるべきであり、フォトレジスト中のすべての化合物を溶解すべきであり、成分との化学反応をならしてならず、またコーティング後の乾燥に際して再除去されるべきである。フォトレジスト組成物にとって好適な溶媒にはケトン、エーテルおよびエステル、例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-メトキシ-1-プロピルアセテート、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-エトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、1,2-ジメトキシエタンエチルアセテート、セロソルブアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、メチルラクテート、エチルラクテート、メチルピルベート、エチルピルベート、メチル3-メトキシプロピ

40

50

オネート、エチル 3-メトキシプロピオネート、N-メチル-2-ピロリドン、1, 4-ジオキサン、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテルなどがあるであろう。好ましい溶媒はプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、2-ヘプタノン、およびエチルラクトートである。

【0013】

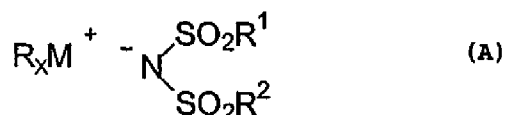
レジストの固形物含有率はフォトレジストの所望の厚さに応じて約 1 ～ 約 25 重量 % の範囲にあるであろう。好ましい固形物含有率は約 5 ～ 約 15 重量 % である。

【0014】

第 1 の光酸発生剤化合物 P 1 は構造 (A)

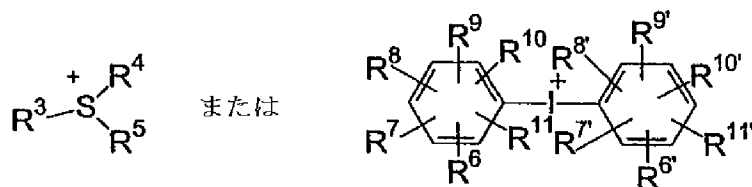
10

【化 9】



(式中、 $R_x M^+$ は

【化 10】



20

であり、

R^1 および R^2 はそれぞれ独立に $C_1 \sim C_{12}$ のフルオロアルキル基であるか、または R^1 および R^2 はともに N と結合して、 y が 4 ～ 12 である $(F_2C)_y N$ 環を生成し； R^3 、 R^4 、および R^5 は非置換のアリール、アルキルまたはアルファ-ケトメチル基、または酸感受性基で置換されたこのような基からそれぞれ独立に選択され、または R^3 および R^4 はともにシクロアルキルスルフォニウム環を生成し； $R^6 \sim R^{11}$ および $R^{6'} \sim R^{11'}$ は分枝状または線状のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、水素、G が酸感受性基であるとした $OCOG_2$ 、 $OCCH_2CO_2G$ または OG から独立に選択される)

30

の化合物を 1 つまたはそれ以上含む。

【0015】

P 1 の例は $(SO_2 R^1)(SO_2 R^2)N^-$ の塩を溶媒中の $R_x M^+$ の塩と反応させることにより合成される。 $(SO_2 R^1)(SO_2 R^2)N^-$ にとって好ましい対向イオンはナトリウムでありまた $R_x M^+$ にとって好ましい対向イオンはメシレートである。好ましい溶媒は水である。

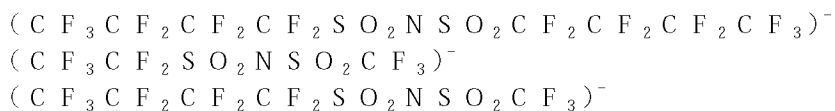
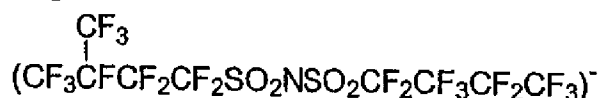
【0016】

好適な $(R^1 SO_2 N SO_2 R^2)^-$ 基には以下があるがこれらに限定されない：

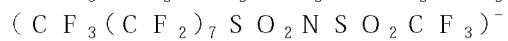
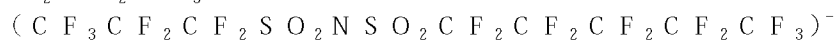
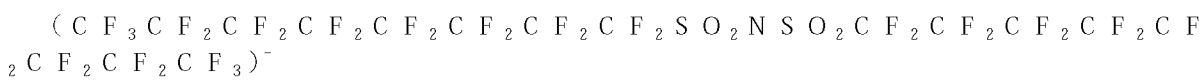


40

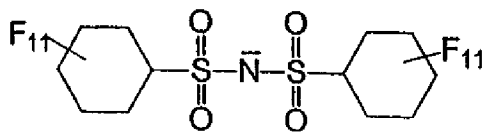
【化 11】



50



【化 1 2】

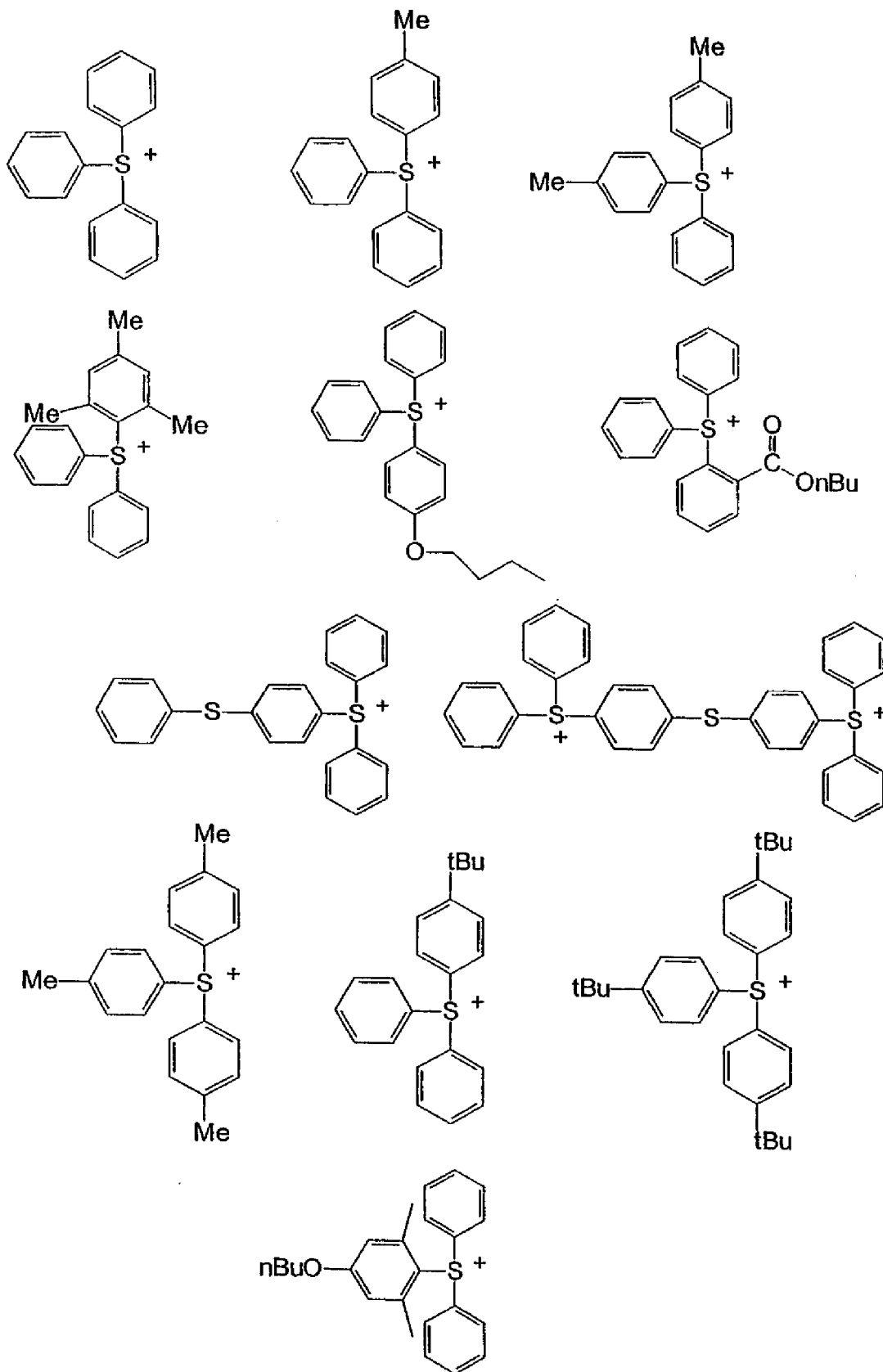


【 0 0 1 7 】

10

置換または非置換のアリール $\text{R}^3 \text{R}^4 \text{R}^5 \text{S}^+$ 基には以下があるがこれらに限定されない：

【化 1 3】

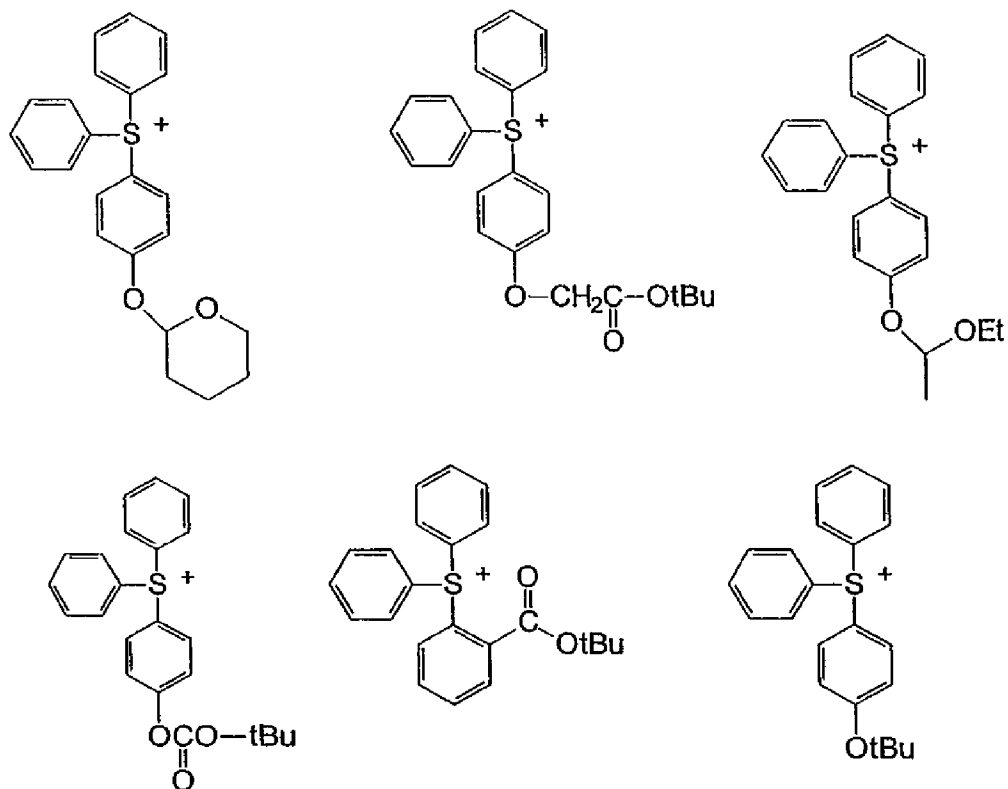


【 0 0 1 8 】

酸感受性基を有する置換アリール $R^3 R^4 R^5 S^+$ 基には以下があるがこれらに限定されな

い：

【化 1 4】



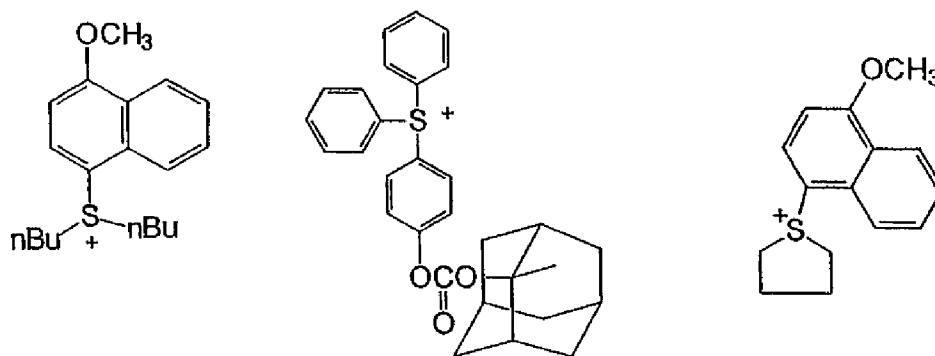
10

20

【0019】

アルキルまたはシクロアルキル基を含む好適な $R^3 R^4 R^5 S^+$ 基には以下があるがこれらに限定されない：

【化 1 5】



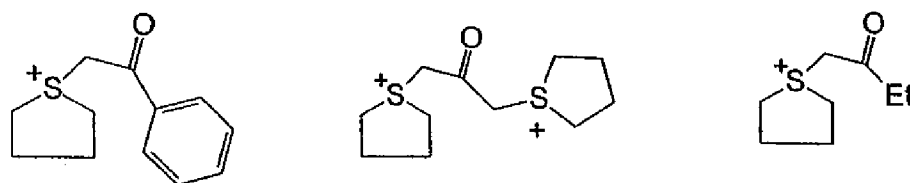
30

40

【0020】

アルファーケトメチル基を含む好適な $R^3 R^4 R^5 S^+$ 基には以下があるがこれらに限定されない：

【化 1 6】

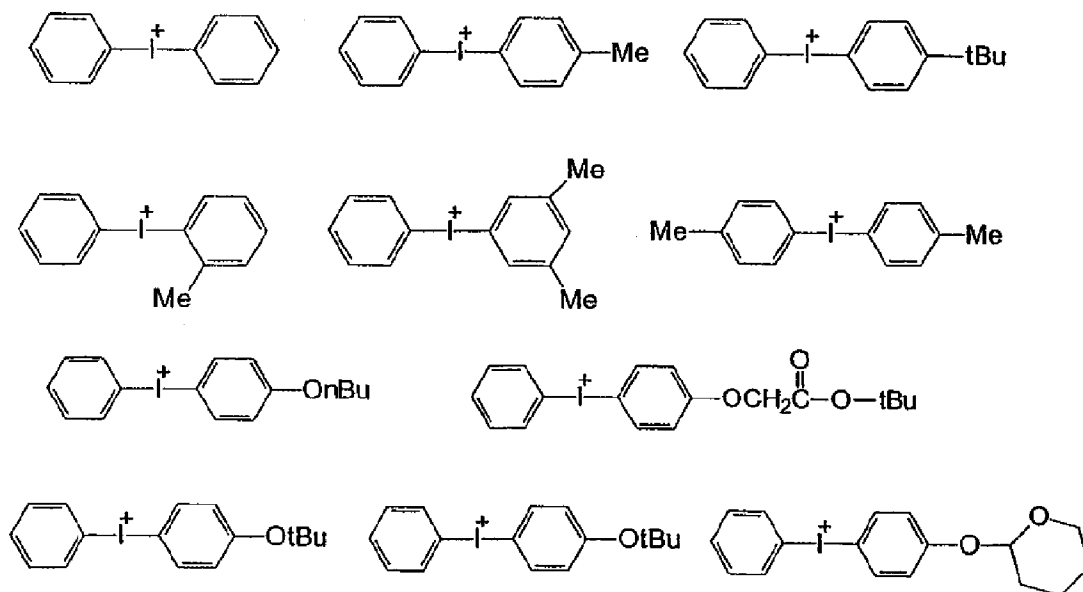


50

【 0 0 2 1 】

ジアリールヨードニウム陽イオンには以下があるがこれらに限定されない：

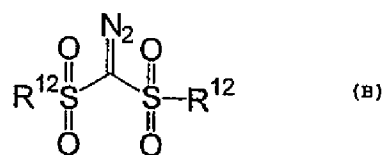
【化 1 7】



【 0 0 2 2 】

第 2 の光酸発生剤化合物 P 2 は構造 (B) :

【化 1 8】



(式中、各々の R^{12} は線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のフルオロアルキル基、置換もしくは非置換のフェニル基、置換もしくは非置換のナフタレン基、 $C_6 \sim C_{12}$ の環式もしくは脂環式の炭化水素、または線状、環式もしくは分枝状の $C_1 \sim C_8$ のアルキル基から独立に選択される)

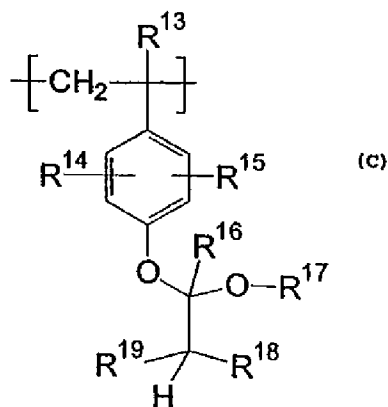
を1つまたはそれ以上含む。好適なR¹²基の例には、Me、Et、n-Bu、t-Bu、シクロヘキシル、パーフルオロブチル、フェニル、メトキシフェニル、プロモフェニル、4-メトキシナフタレン、ナフタレン、およびアダマンチルがあるがこれらに限定されない。P2の例はWako Chemicalから市販で入手できる。

【 0 0 2 3 】

感光性組成物のポリマー成分は、酸感受性部分の存在によってアルカリ溶解性が抑えられ、また酸および場合によっては熱での処理によってアルカリ溶解性が取り戻されるアルカリ可溶性樹脂成分を含み；ここでこのポリマーは、

モノマー単位 (C)

【化 1 9】



10

(式中、 R^{13} はH、 $C_1 \sim C_4$ の低級アルキル、CN、または $CH_2CO_2R^{20}$ から選択され； R^{14} および R^{15} はH、線状または分枝状の $C_1 \sim C_4$ のアルキル、またはハロゲンからそれぞれ独立に選択され、 R^{16} はH、または分枝状もしくは線状の $C_1 \sim C_4$ のアルキルから選択され； R^{17} は置換もしくは非置換のフェニル、置換もしくは非置換の線状、分枝状もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルであって場合によってはエーテルもしくはエステル基を含むもの、置換または非置換のフェニルアルキレンまたは置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンから選択され； R^{18} および R^{19} はH、線状もしくは分枝状もしくは環状の $C_1 \sim C_{14}$ のアルキル、または $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基からそれぞれ独立に選択され； R^{20} は $C_1 \sim C_{14}$ の線状、分枝状または環式のアルキル、置換もしくは非置換のフェニル、または $C_7 \sim C_{14}$ の脂環式基から選択される)

20

を含むポリマーを1つまたはそれ以上含む。感光性組成物中にモノマーCを含む各ポリマーは、全ポリマーの約10～約90%を占める。

【0024】

モノマー単位(C)を含む好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHであるポリマーである。モノマー単位(C)を含む一層好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHでありそして R^{17} が $C_1 \sim C_4$ の線状もしくは分枝状のアルキル、または置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンまたは置換もしくは非置換の線状、分枝状もしくは環状の $C_1 \sim C_{20}$ のアルキルで場合によってはエーテル基またはエステル基を含むものから選択されるポリマーである。モノマー単位(C)を含む最も好ましいポリマーは、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{18} および R^{19} がHでありそして R^{17} が $C_1 \sim C_4$ の線状もしくは分枝状のアルキル、または置換もしくは非置換の $C_6 \sim C_{20}$ の環式アルキレンから選択されるポリマーである。

30

【0025】

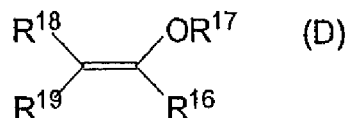
モノマー単位(C)を含むポリマーおよびコポリマーは、当業者に知られた好適な任意の重合手段を用いて対応するスチレン性前駆体をモノマー単位(C)へと重合することにより合成されることができる。この方法を用いるなら、スチレン性前駆体はヒドロキシスチレンの対応するアルファハロエーテルとの塩基性条件下での反応から典型的に合成される。

40

【0026】

モノマー単位(C)を含むポリマーおよびコポリマーの好ましい合成方法は、標準的な重合方法(例えばフリーラジカル)によってヒドロキシスチレンポリマーおよびコポリマーを製造し、次いでポリマーを酸性条件下でビニルエーテル(D)と反応させることである。好適な合成の例は、参照によって本記載に加入されている米国特許第5670299号および第6033826号に見いだせる。

【化 2 0】



【0 0 2 7】

別に好ましい方法はヒドロキシスチレンポリマーまたはコポリマーをアルコール（ R^{17} —OH）および酸触媒の存在でビニルエーテル（例えば α -ブチルビニルエーテル）と反応させることである。この合成方法の例は、参照によって本記載に加入されている米国特許第 6 1 5 9 6 5 3 号、第 6 1 3 3 4 1 2 号および第 6 3 0 9 7 9 3 号中に見いだせる。

10

【0 0 2 8】

本発明で用いる各ポリマーは 1 つ以上の異なるモノマー単位（C）を含んでよい。

【0 0 2 9】

本発明で用いられるポリマーは追加のモノマーをさらに含んでよい。好適なモノマーには、ラジカル重合性ビニルモノマー例えばアクリレート、メタクリレート、ビニルエーテル、ビニルエステル、置換および非置換のスチレンなどがある。追加的な好ましい態様では、好ましいポリマーはヒドロキシスチレンのモノマー単位をさらに含む。

【0 0 3 0】

追加の態様においては、フォトレジスト組成物に塩基性添加剤が添加されてよい。塩基性添加剤の目的は、化学放射線によって照射されるに先立ってフォトレジスト中に存在する陽子を除くことである。塩基は、酸に不安定な基が好ましくない酸によって攻撃されまた分裂することを防ぎ、これによってレジストの性能および安定性が増大する。フォトレジスト組成物が照射された後は、酸に不安定な基の分裂を塩基が妨げるのは好ましくないでありうから、組成物中の塩基の百分率は光酸発生剤より顕著に小さくなければならない。塩基性化合物が存在するとき、その好ましい範囲は光酸発生剤化合物の約 3 ~ 5 0 重量 % である。窒素性塩基が好ましい。塩基添加剤の好適な例は、2-メチルイミダゾール、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、トリイソプロピルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、および 1, 5-ジアザビシクロ [4. 3. 0] ノネ-5-エン、および 1, 8-ジアザビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-5-エンである。

20

30

【0 0 3 1】

組成物の化学放射線波長に対する吸収を増大するためにフォトレジストに染料が添加されてよい。染料は組成物を被毒してはならず、またすべての熱処理を含めてプロセス条件に耐えることができねばならない。好適な染料の例はフルオレノン誘導体、アントラセン誘導体またはピレン誘導体である。フォトレジスト組成物にとって好適な他の特定の染料は参照によって本記載に加入されている米国特許第 5, 5 9 3, 8 1 2 号に記載されている。

【0 0 3 2】

フォトレジスト組成物は接着促進剤、溶解防止剤、および界面活性剤のような慣用の添加剤をさらに含有してよい。当業者なら所望の適切な添加剤およびその濃度を選定することができるであろう。

40

【0 0 3 3】

フォトレジスト組成物は既知のコーティング条件によって基板に均一に施される。例えばコーティングはスピンコーティング、浸漬、ナイフコーティング、積層、ハケ塗り、吹き付け、および逆ロールコーティングによって施されることができる。コーティング厚さの範囲は一般に約 0.1 μm から 10 μm 以上までの値にわたる。コーティング操作の後、溶媒は一般に乾燥によって除去される。典型的に乾燥工程は、厚さ、加熱要素およびレジストの最終用途に応じて、大体数秒から数分にわたって；好ましくは約 5 秒から 30 分にわたってレジストおよび基板が約 50 ~ 150 $^{\circ}\text{C}$ の温度まで加熱される『ソフトバーク

50

(soft bake)』と称される加熱工程である。

【0034】

フォトレジスト組成物は電子産業において異なる多くの用途にとって好適である。例えば電気メッキレジスト、プラズマエッチレジスト、ソルダーレジスト、印刷板製造用のレジスト、化学的ミリング用のレジスト、集積回路製造でのレジストとして使用されることができる。コーティングされた基板のコーティングおよび処理の可能な条件は対応的に異なる。

【0035】

レリーフ構造を作成するために、フォトレジスト組成物でコーティングされた基板は像様に露光される。『像様』露光という用語には、予め決めたパターンのあるフォトマスクを通じての露光、コーティングされた基板の表面上で移動される、コンピュータ制御されたレーザービームによる露光、および対応するマスクを通じてのX線またはUV線による露光のすべてを含む。

10

【0036】

使用することができる放射線源は、光酸発生剤がそれに対して感受性をもつ放射線を発射するあらゆる源泉である。例には、高圧水銀ランプ、KrFエキシマレーザ、ArFエキシマレーザ、電子ビームおよびX線源がある。

【0037】

レリーフ構造を作成するための上記した方法は、さらなる工程的手段として、露光と現像液での処理との間にコーティング物の加熱を含むのが好ましい。『露光後ベーク』として知られるこの熱処理の助けをかりて、ポリマー樹脂中の酸に不安定な基の、露光によって生成される酸との事実上完全な反応が達せられる。この後露光ベークの継続時間および温度は広い範囲で変化することがあり得、またポリマー樹脂の官能基、酸発生剤の種類に本質的に依存しまたこれらの2つの成分の濃度に依存する。露光されたレジストは典型的に、数秒から数分にわたって約50～150℃の温度に暴露される。好ましい後露光は約5～300秒にわたる約80～130℃である。

20

【0038】

像様露光および物質の何らかの熱処理の後、フォトレジストは現像液中への溶解によって除去される。特定の現像液の選定はフォトレジストの種類に依存し；特にポリマー樹脂または生成する光分解生成物の性質に依存する。現像液は有機溶媒またはその混合物が添加されている塩基水溶液を含有してよい。特に好ましい現像液はアルカリ水溶液である。これには、アルカリ金属の珪酸塩、磷酸塩、水酸化物および炭酸塩の水溶液があるが、特にテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドの水溶液、そして一層好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)の水溶液がある。所望なら、比較的少量の湿潤剤および／または有機溶媒もまたこれらの溶液に添加されてもよい。

30

【0039】

合成手順

PAG合成例1

4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムメシレートの合成

還流コンデンサーを備えた500mlの丸底フラスコ中で、n-ブチルフェニルエーテル(40.4g、0.269モル)、ジフェニルスルホキシド(48g、0.237モル)およびEatonの試薬(154g)を混合した。発熱反応が起きた。反応混合物を攪拌しつつ5時間50～55℃に保った。次に反応混合物を脱イオン水(1200ml)に添加した。この混合物を30分攪拌した。混合物をトルエン(2×300ml)で2回抽出した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(573.0g)の25%水溶液の添加により、下方の水性層のpHを8～8.5に調整した。

40

【0040】

PAG合成例2

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムメシレートの合成

還流コンデンサーを備えた1Lの丸底フラスコ中で、1, 3, 5-トリメチルベンゼン

50

(40 g、0.333モル)、ジフェニルスルホキシド(67.3 g、0.333モル)および Eaton の試薬(160 g)を混合した。発熱反応が起きた。反応混合物を攪拌しつつ5時間50～55℃に保った。次に反応混合物を脱イオン水(800 ml)に添加した。この混合物を30分攪拌した。混合物をトルエン(2×250 ml)で2回抽出した。テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(889.6 g)の25%水溶液の添加により、下方の水性層のpHを8～8.5に調整した。

【0041】

PAG 合成例 3

ビスー(パーフルオロブタンスルホニル)イミドの合成

攪拌棒および pH 計を備えた 250 ml のビーカー中で、ビスー(パーフルオロブタンスルホニル)アミド(15 g、水中の 60 重量/重量%の酸、0.0155 モル)および脱イオン水(105 g)を混合した。pH が 7.0 を上回るまでこの溶液に水酸化ナトリウム(約 1.9 g、水中の 33 重量/重量%)をゆっくり添加した。溶液は粘稠になった。溶液を 15 分攪拌しつつ室温に保った。この塩溶液を、直ちにそして引き続く PAG 合成においてさらに精製することなく使用した。

【0042】

PAG 合成例 4

ビスー(パーフルオロエタンスルホニル)イミドの合成

攪拌棒および pH 計を備えた 250 ml のビーカー中で、ビスー(パーフルオロエタンスルホニル)アミド(2.0 g、0.00525 モル)および脱イオン水(30 g)を混合した。pH が 7.0 を上回るまでこの溶液に水酸化ナトリウム(約 0.7 g、水中の 33 重量/重量%)をゆっくり添加した。溶液を 15 分攪拌しつつ室温に保った。この塩溶液を、直ちにそして引き続く PAG 合成においてさらに精製することなく使用した。

【0043】

PAG 合成例 5

4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムビスー(パーフルオロブタンスルホニル)イミド(PAG 1)の合成

水 35 g 中にナトリウムビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミド 0.00517 モルを含有する予め調製した溶液に 4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムメシレート 2.23 グラム(0.00517 モル)を添加した。白い懸濁液が直ちに生成した。次いでエチルアセテート 50 ml を懸濁液に添加した。得られる混合物を 24 時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水 40 ml で 4 回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、粘稠な油状物 3.87 グラムを得た。¹⁹F NMR スペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ: δ -80.8 (t, 3F), -112.7 (t, 2F), -120.6 (t, 2F), -125.6 (q, 2F)。¹H NMR は以下を含んだ: δ 1.0 (t, 3H), 1.5 (6重線, 2H), 1.8 (5重線, 2H), 4.2 (t, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.9 (多重線, 12H)。

【0044】

PAG 合成例 6

4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムビスー(パーフルオロエタンスルホニル)イミド(PAG 2)の合成

水 38 g 中に実施例 4 で製造したナトリウム塩 0.00694 モルを含有する予め製造した溶液に、4-(1-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウムメシレート 2.99 グラム(0.00694 モル)を添加した。白い懸濁液が直ちに生成した。次いでエチルアセテート 50 ml を懸濁液に添加した。得られる混合物を 24 時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水 40 ml で 4 回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、粘稠な油状物 4.3 グラムを得た。¹⁹F NMR スペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ: δ -80.1 (s, 3F), -118.3 (s, 2F)

。¹H NMRは以下を含んだ： δ 1.0 (t, 3H), 1.5 (6重線, 2H), 1.8 (5重線, 2H), 4.2 (t, 2H), 7.4 (d, 2H), 7.9 (多重線, 12H)。

【0045】

PAG合成例7

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムビス- (パーフルオロブタンスルホニル) イミド (PAG3) の合成

水40g中に実施例3で製造したナトリウム塩0.00523モルを含有する予め製造した溶液に、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムメシレート2.10グラム (0.00523モル) を添加した。白い懸濁液が直ちに生成した。次いでエチルアセテート60mlを懸濁液に添加した。得られる混合物を24時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで4回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、粘稠な油状物3.71グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ： δ -82.2 (t, 3F), -114.2 (t, 2F), -121.9 (t, 2F), -127.1 (q, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 2.2 (s, 6H), 2.3 (s, 3H), 7.3 (s, 2H), 7.8 (多重線, 10H)。

【0046】

PAG合成例8

2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムビス- (パーフルオロエタンスルホニル) イミド (PAG4) の合成

水40g中に実施例2で製造したナトリウム塩0.00689モルを含有する予め製造した溶液に、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウムメシレート2.76グラム (0.00689モル) を添加した。白い懸濁液が直ちに生成した。次いでエチルアセテート60mlを懸濁液に添加した。得られる混合物を24時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで4回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、粘稠な固形物3.4グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ： δ -80.0 (s, 3F), -118.3 (s, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 2.2 (s, 6H), 2.3 (s, 3H), 7.3 (s, 2H), 7.8 (多重線, 10H)。

【0047】

PAG合成例9

トルエンジフェニルスルホニウムビス- (パーフルオロブタンスルホニル) イミド (PAG5) の合成

水51g中に実施例3で製造したナトリウム塩0.00344モルを含有する予め製造した溶液に、トルエンジフェニルスルホニウムヨーダイド1.39グラム (0.00344モル) を添加した。次にエチルアセテート70グラムを懸濁液に添加した。得られる混合物を48時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで3回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、半ば粘稠な油状物2.78グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ： δ -82.2 (t, 3F), -114.2 (t, 2F), -121.9 (t, 2F), -127.1 (q, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 2.5 (s, 3H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (多重線, 12H)。

【0048】

PAG合成例10

トルエンジフェニルスルホニウムビス- (パーフルオロエタンスルホニル) イミド (PAG6) の合成

水60g中に実施例4で製造したナトリウム塩0.00525モルを含有する予め製造した溶液に、トルエンジフェニルスルホニウムヨーダイド2.12グラム (0.00525モル) を添加した。次にエチルアセテート51グラムを懸濁液に添加した。得られる混合

物を48時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで3回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、油状物2.56グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ δ -80.1 (s, 3F), -118.4 (s, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 2.5 (s, 3H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (多重線, 12H)。

【0049】

PAG合成例11

トルエンジフェニルスルホニウム-（トリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニル）イミド（PAG7）の合成

10

水50g中にトリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニルイミドのリチウム塩（3M Corporationから入手）0.0034モルを含有する予め製造した溶液に、トルエンジフェニルスルホニウムヨーダイド1.39グラム（0.0034モル）を添加した。次にエチルアセテート70mlを懸濁液に添加した。得られる混合物を24時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで4回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、白い固形物2.8グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ： δ -80.3 (s, 3F), -82.1 (tt, 3F), -114.3 (s, 2F), -122.02 (m, 2F), -127.01 (q, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 2.5 (s, 3H), 7.7 (d, 2H), 7.9 (多重線, 12H)。

20

【0050】

PAG合成例12

トリス-（第3級-ブチルフェニル）スルホニウム-（トリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニル）イミド（PAG8）の合成

水50g中にトリフルオロメチルパーフルオロブチルスルホニルイミドのリチウム塩（3M Corporationから入手）0.0034モルを含有する予め製造した溶液に、トリス-（第3級-ブチルフェニル）スルホニウムテトラフルオロボレート1.78グラム（0.0034モル）を添加した。次にエチルアセテート70mlを懸濁液に添加した。得られる混合物を24時間攪拌した。底部の水層を取り除いた。エチルアセテート層を脱イオン水40mlで4回洗浄した。次にエチルアセテート層を硫酸マグネシウム上で乾燥した。濾過により硫酸マグネシウムを除去した。回転蒸発器上でエチルアセテートを濾液から除去し、白い固形物2.52グラムを得た。¹⁹F NMRスペクトルは以下の共鳴バンドを含んだ： δ -80.1 (s, 3F), -82.3 (tt, 3F), -114.3 (s, 2F), -122.02 (m, 2F), -127.01 (q, 2F)。¹H NMRは以下を含んだ： δ 1.4 (s, 27H), 7.8 (AB 4重線, 12H)。

30

【0051】

ポリマーP1

4-[1-(2-シクロヘキシルエトキシ)-エトキシ]スチレン-コ-4-[1-(t-ブトキシ)エトキシ]スチレン-コ-4-ヒドロキシスチレン-コ-4-t-ブチルスチレンコポリマーの製造

40

250mLの丸底3つ口フラスコに温度プローブ、磁器攪拌棒および閉鎖された真空アダプターを備えた。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）134.9gをフラスコ内に装入した。粉末化したポリ（ヒドロキシスチレン-コ-t-ブチルスチレン）（93：7）（分子量12780；PD1.9）30.0gを攪拌下の溶媒中に添加した。混合物を30分攪拌して均一な溶液を生成した。混合物を60℃に加熱しそして溶液を真空下におき溶媒48.92gを溜出した。溶液を窒素下で室温まで放冷した。第3級ブチルビニルエーテル4.15gおよび2-シクロヘキシルエタノール4.69gを均一な溶液に添加した。1%のパラートルエンスルホン酸（PGMEA99g中に酸1gを溶解することにより調製した）0.30gを添加した。PGMEA中の1%トリエチルアミン溶液を3.77gを反応混合物に添加し酸をクウェンチした。反応混合物を

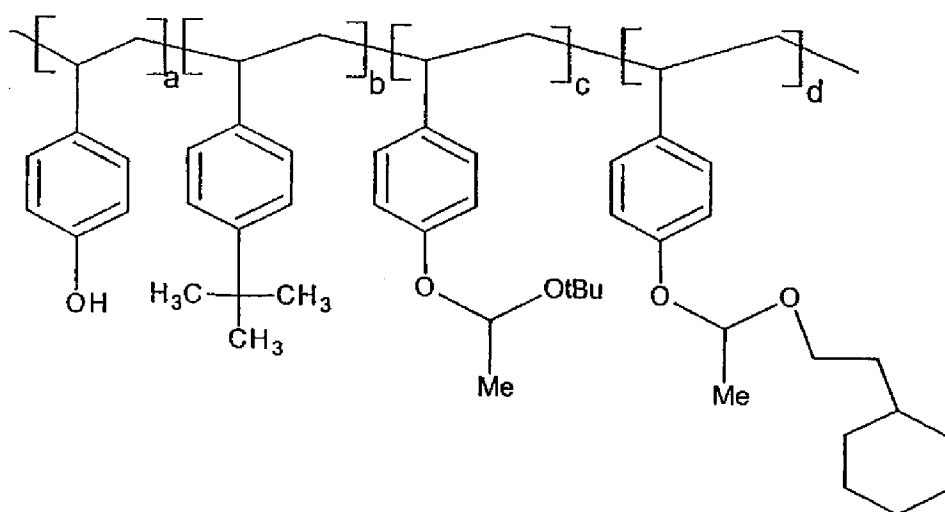
50

さらに30分撹拌した。ポリマー溶液を500mLの分離漏斗に移しそしてアセトン115g、ヘキサン46gおよび脱イオン水46gで処理した。混合物を約30秒から1分震盪しそして2層に分かれさせた。下方の水性層を廃棄した。上部の有機層をさらに2回の洗浄にかけた。第2の洗浄時にアセトン23g、PGMEA7gおよび脱イオン水23gを使用しそして第3の洗浄においてアセトン17g、PGMEA7gおよび脱イオン水23gを使用した。

【0052】

上部の有機層を温度プローブ、磁器撹拌棒および真空蒸留アセンブリーを備えた500mLの丸底の3つ首フラスコに移し入れた。フラスコを加熱マントル上に置いた。アセトンおよびヘキサンを常圧蒸留によって除去した。水およびいくらかのPGMEAを、蒸留フラスコの固形物含有率が約30.17%になるまで、66℃で共沸真空蒸留によって除去した。分析データは表にある。ポリマーの構造を下記に示す($a = 0.76$; $b = 0.07$; $c = 0.04$; $d = 0.13$)。

【化21】



【0053】

ポリマーP2

ポリマーP2は[4-(1-エトキシエトキシ)スチレン-コ-4-ヒドロキシスチレン 37:63] (MWP-240、Wako Chemicalの製品)である。

【0054】

ポリマーP3

ポリマーP3はポリ[(4-ヒドロキシスチレン)-コ-(第3級-ブチルアクリレート)-コ-(イソボルニルアクリレート)] (61:25:14) MWであり：これはTriQuest, LPによって特注で合成された。分子量は16,600ダルトンであった。

【0055】

一般的な処方手順

実施例に記載したフォトレジスト成分をコハク瓶内で混合しそして均一な溶液を得るまで撹拌した。0.2 μ mのフィルターを通じて溶液を清浄なコハク瓶内に濾過した。

【0056】

一般的なリソグラフィーの手順1

DUV42P BARC (Brewer Science, Inc., Rolla, MO) をシリコンウエハー上に最初にスピニングしそして205℃で70秒近接ベーキングして、厚さ62nmのBARCを得た。次にレジストの試料をBARC層上に施しそしてホットプレート上で30秒プレベーキング(温度設定は特定の実施例に従う)し、厚さ325nmのレジストフィルムを得た。次いでレジスト試料をCanon FPA

ー3000EX6ステッパーを用いてライン／スペースパターンを含むフォトマスクを通してKrFエキシマーレーザビーム（248nm）によって像様に露光した。環状設定を2／3にし、数的開口0.65NAを用いた。露光されたレジストでコーティングされたウェーファを次いで110℃のホットプレート上で90秒PEB処理に付した。次いで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの0.262N溶液中での60秒のパドル現像処理を行った。Hitachi Scanning Electron Microscopeを使用してデータを収集した。レジスト画像を断面方向に剪断し、そして画像を80×10³倍に拡大した。

【0057】

一般的なリソグラフィーの手順2

10

一般的なリソグラフィーの手順2は一般的なリソグラフィーの手順1と同一であったが、ただしBARCの厚さは80nmでありフォトレジストの厚さは360nmであった。

【0058】

実施例1～6

表1に示す量の様々なビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド型のPAG、ビス（*t*-ブチルスルホニル）ジアゾメタン（Wako Chemical）、ポリマーP1、ポリマーP2、1, 8-ジアゾビシクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン（DBU）、トリス[2-（2-メトキシエトキシ）エチル]アミン（TMEA）、アンチピレン、およびPGMEAを用いて一般的な処方手順に記載したように実施例1～6のための処方物を調製した。表1に示した量はグラム単位による。実施例1～6のための処方物は一般的なリソグラフィーの手順1を用いてリソグラフィーによって評価した。ウェーファは走査電子顕微鏡でフォトスピード、解像度、DOF、およびプロフィールについて評価した。結果を、用いた対応するソフトベーク温度とともに表2に示す。表2中のエネルギーの大きさはラインとスペースの幅が等しい130nmのラインスペースパターンを解像するためのエネルギーをさす。

20

【0059】

【表1】

表1

実施例	ポリマー P1	ポリマー P2	ビス(第3級-ブチ ルスルホニル) ジアゾメタン	ビス(パーフル オロアルキル スルホニル) イミド PAG	ビス(パーフル オロアルキル スルホニル) イミド PAG の量	DBU	TMEA	アンチピ レン	PGMEA
1	5.899	4.826	0.660	PAG 1	0.552	0.033	0.006	0.017	88.00
2	5.899	4.826	0.660	PAG 2	0.552	0.033	0.006	0.017	88.00
3	5.806	4.750	0.660	PAG 3	0.720	0.033	0.006	0.017	88.00
4	5.806	4.750	0.660	PAG 4	0.720	0.033	0.006	0.017	88.00
5**	6.181	5.057	-	PAG 3	0.720	0.032	-	-	88.00
6**	5.806	4.750	-	PAG 1	0.720	0.033	0.006	0.017	88.00

** 比較例

30

40

【0060】

【表 2】

表 2

実施例	ソフトバーク 温度 (°C)	PEB (°C)	エネルギー の大きさ (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	130nmのプロファイルでのDOF			
					(μm)	勾配	表面の質	所見
1	130	110	60	0.13	0.1	垂直	極めて多い 尖頭あり	僅かな定在波
2	130	110	63	0.13	0.3	垂直	平坦、 尖頭あり	僅かな定在波
3	130	110	60	0.13	0.2	垂直	平坦、 尖頭あり	僅かな定在波
4	130	110	55	0.13	0.4	垂直	平坦、 尖頭あり	僅かな定在波
5**	130	110	44	0.13	0.9	垂直	丸味のある 頂部	僅かな定在波
6**	130	110	46	0.13	0.6	垂直	丸味のある 頂部	僅かな定在波

** 比較例

【0061】

表2のデータは、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド型のPAGを使用し得た丸みのあるプロファイルの上面が、ビススルホニルジアゾメタン型のPAGの使用によって、最適化されていない処方物で改善されることができることを示す。

【0062】

実施例7～24

表3に示す量のPAG8（PAG合成例12からのPAG）、ビス（t-ブチルスルホニル）ジアゾメタン（Wako Chemical）、ポリマーP1、ポリマーP2、1,8-ジアゾビスクロ[5.4.0]ウンデセ-7-エン（DBU）、トリス[2-（2-メトキシエトキシ）エチル]アミン（TMEA）、アンチピレン、およびPGMEAを用いて一般的な処方手順に記載したように実施例7～24のための処方物を調製した。表3に示した量はグラム単位による。実施例7～24のための処方物は一般的なリソグラフィーの手順2を用いてリソグラフィーによって評価した。異なるソフトバーク条件を用いていくつかの処方物を評価した。これらの場合、結果は、表4において、a、bまたはcの文字を付加して示した。ウェーファは走査電子顕微鏡でフォトスピード、解像度、DOF、およびプロファイルについて評価した。結果を、用いた対応するソフトバーク温度とともに表4に示す。表4中のエネルギーの大きさはラインとスペースの幅が等しい130nmのラインスペースパターンを解像するためのエネルギーをさす。

【0063】

10

20

30

【表 3】

表 3

実施 例	ポリマー P1	ポリマー P2	ビス(第3級-ブチ ルスルホニル) ジアゾメタン	PAG 8	DBU	TMEA	アンチピレン	PGMEA
7	5.796	4.742	0.176	0.264	0.015	-	0.007	89.00
8	5.796	4.742	0.176	0.264	0.019	-	0.003	89.00
9	5.796	4.742	0.176	0.264	0.022	-	-	89.00
10	5.637	4.612	0.286	0.429	0.025	-	0.011	89.00
11	5.637	4.612	0.286	0.429	0.030	-	0.005	89.00
12	5.637	4.612	0.286	0.429	0.036	-	-	89.00
13	5.478	4.482	0.396	0.594	0.035	-	0.015	89.00
14	5.478	4.482	0.396	0.594	0.042	-	0.007	89.00
15	5.478	4.482	0.396	0.594	0.050	-	-	89.00
16	5.743	4.699	0.209	0.314	0.024	-	0.010	89.00
17	5.695	4.660	0.242	0.363	0.028	-	0.012	89.00
18	5.792	4.739	0.176	0.264	0.021	-	0.009	89.00
19**	5.669	4.638	-	0.660	0.020	0.03	0.010	89.00
20	5.605	4.586	0.077	0.693	0.023	0.004	0.012	89.00
21	5.605	4.586	0.308	0.462	0.039	-	-	89.00
22	5.605	4.586	0.154	0.616	0.039	-	-	89.00
23	5.764	4.716	0.099	0.396	0.025	-	-	89.00
24	5.605	4.586	0.308	0.462	0.023	0.004	0.012	89.00

** 比較例

【 0 0 6 4 】

【表 4】

表 4

実施例	ソフトベーク温度 (°C)	エネルギーの大きさ (mJ/cm ²)	130nmでのDOF		プロファイル 所見	
			(μm)	勾配	表面の質	定在波
7a	100	31	0.6	垂直	平坦	少ない定在波
7b	130	32	NA	後退する	平坦、尖頭あり	中程度の定在波
8	115	37	0.9	垂直	平坦、粗面	僅かな定在波
9a	100	41.5	0.75	僅かな勾配	丸味のある頂面	少ない定在波
9b	130	39	NA	後退する	平坦、尖頭あり	僅かな定在波
10	100	37	0.8	僅かな勾配	丸味のある頂面	少ない定在波
11a	115	43	0.9	僅かな勾配	平坦、粗面	僅かな定在波
11b	130	44.5	0.7	垂直	平坦、尖頭あり	中程度の定在波
12	115	44.5	0.85	僅かな勾配	平坦な頂面	僅かな定在波
13a	100	41.5	0.5	中程度の勾配	丸味のある頂面	少ない定在波
13b	115	39	0.9	僅かな勾配	丸味のある頂面	僅かな定在波
13c	130	41.5	0.7	中程度の勾配	丸味のある頂面	僅かな定在波
14	100	53.5	0.6	中程度の勾配	丸味のある頂面	少ない定在波
15a	100	55	0.7	極めて大きい勾配	丸味のある頂面	少ない定在波
15b	130	52	0.8	僅かな勾配	平坦、尖頭あり	中程度の定在波
16	100	42	0.8	垂直	平坦	僅かな定在波
17	100	43	0.8	垂直	平坦	少ない定在波
18	100	41	0.8	垂直	平坦、粗面	少ない定在波
19**	130	37	0.4	極めて大きい勾配	フィルムの減少、丸味あり	僅かな定在波
20	130	36	0.4	極めて大きい勾配	フィルムの減少、丸味あり	僅かな定在波
21	130	47	0.75	極めて大きい勾配	フィルムの減少、丸味あり	中程度の定在波
22	130	43	0.75	垂直	平坦	中程度の定在波
23	130	38	0.7	僅かな勾配	平坦	著しい定在波
24	130	38	0.5	垂直	平坦、粗面	中程度の定在波

** 比較例

【0065】

表4のデータは、アセタールで保護されたPHSをベースとする処方物中でビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド型のPAGが唯一のPAGとして使用される時、（実施例19）の丸みのある上面があり勾配のついたプロファイル、非露光フィルムの厚さの減少および劣悪なDOFが得られた。しかしながら、コーPAGとしてビススルホニルジアゾメタン型PAGを使用した結果、平坦な上面のある垂直なプロファイル、非露光フィルムが減少しないこと、および優れたDOFを得た（例えば実施例11）。

【0066】

実施例25～26

表5に示す量に従うPAG8（PAG合成例12からのPAG）、トリスー（第3級ーブチルフェニル）スルホニウム ビスー（パーフルオロブタンスルホニル）イミド（3M Corporationから得られるPAG9）、ポリマーP1、ポリマーP2、ビス（ーブチルスルホニル）ジアゾメタン、1, 8-ジアゾビシクロ[5. 4. 0]ウンデセー7-エン（DBU）、アンチピレンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）を使用して一般的な処方手順に記載したように処方物の実施例25および26を調製した。表5に示す量はグラム単位による。実施例25および26は一般的なリソグラフィー手順2を用いてリソグラフィーによって評価した。ウェーファはフォトスピード、解像度、DOFおよびプロファイルについて走査電子顕微鏡で検査した。結果を、用いた対応するソフトベーク温度とともに表6に示す。表6中のエネルギーの大きさはラインとスペースの幅が等しい130nmのラインスペースパターンを解像する

10

20

30

40

50

ためのエネルギーをさす。

【0067】

【表5】

表5

実施例	ポリマー P1	ポリマー P2	ビス(第3級-ブチルスルホニル)ジアゾメタン	ビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド PAG	ビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミド PAG の量	DBU	アンチピレン	PGMEA
25	5.796	4.742	0.242	PAG 9	0.363	0.028	0.012	89.00
26	5.796	4.742	0.242	PAG 8	0.363	0.028	0.012	89.00

10

【0068】

【表6】

表6

実施例	ソフトベーク温度 (°C)	解像度	エネルギーの大きさ (130nm)	130nmでのDOF		プロフィール所見	
			(mJ/cm ²)	(μm)	勾配	表面の質	定在波
25	130	130nm	40	0.5	僅かな勾配	丸味あり	少ない定在波
26	130	130nm	40	0.8	僅かな勾配	平坦	少ない定在波

20

【0069】

表6の結果は、非対称のビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミドは、対称的なビス(パーフルオロブタンスルホニル)イミドより僅かに改善された性能を有することを示唆する。

【0070】

実施例27～30

表7に示す量に従うPAG8(PAG合成例12からのPAG)、トリスー(第3級-ブチルフェニル)スルホニウム ビスー(パーフルオロブタンスルホニル)イミド(3M Corporationから得られるPAG9)、ポリマーP3、ビス(t-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1,8-ジアゾビシクロ[5.4.0]ウンデセー7-エン(DBU)、トリス[2-(2-メトキシエトキシ)エチル]アミン(TMEA)、アンチピレンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)を使用して一般的な処方手順に記載したように実施例27～30のための処方物を調製した。表7に示す量はグラム単位による。実施例27～30は一般的なリソグラフィー手順2を用いてリソグラフィーによって評価した。ウェーファはフォトスピード、解像度、DOFおよびプロフィールについて走査電子顕微鏡で検査した。結果を、用いた対応するソフトベーク温度とともに表8に示す。表8中のエネルギーの大きさはラインとスペースの幅が等しい130nmのラインスペースパターンを解像するためのエネルギーをさす。

【0071】

30

40

【表 7】

表 7

実施例	ポリマー P3	PAG 8	ビス(第3級-ブチル スルホニル) ジアゾメタン	PAG 9	DBU	アンチピレン	PGMEA
27	10.355	0.363	0.242	-	0.028	0.012	89.00
28	10.355	-	0.242	0.363	0.028	0.012	89.00
29	10.307	0.66	-	-	0.02	0.01	89.00
30**	10.307	-	-	0.66	0.02	0.01	89.00

** 比較例

10

【0072】

【表 8】

表 8

実施例	ソフトバーク 温度 (°C)	エネルギー の大きさ (mJ/cm ²)	130nmでの DOF		プロファイル 所見	
			(μm)	勾配	表面の質	定在波
27	140	75*	DNR	後退する	平坦、尖頭あり***	少ない定在波***
28	140	84*	DNR	後退する	丸味あり 尖頭あり***	少ない定在波***
29	140	44	0.8	勾配あり	丸味あり	著しい定在波
30**	140	48	0.4	僅かな勾配	丸味あり	著しい定在波

** 比較例

* 解像せず

*** 140 nm のフィーチャに関して

20

【0073】

表 8 のリソグラフィーの結果は、E S C A P 型のポリマーマトリックス中では、ビス（パーフルオロアルキルスルホニル）イミド型の P A G と配合されたビススルホニルジアゾメタン型のコー P A G はリソグラフィー性能に悪影響を与えたことを示す。

30

【0074】

実施例 31 および 32

表 9 に示す量に従う P A G 8（P A G 合成例 12 からの P A G）、トリスー（第 3 級-ブチルフェニル）スルホニウム パーフルオロブタンスルホネート（T T B P S-ノナフレート）、ポリマー P 1、ポリマー P 2、ビス（t-ブチルスルホニル）ジアゾメタン、1, 8-ジアゾビスクロ[5. 4. 0]ウンデセ-7-エン（D B U）、トリス[2-（2-メトキシエトキシ）エチル]アミン（T M E A）、アンチピレンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（P G M E A）を使用して一般的な処方手順に記載したように実施例 31 および 32 のための処方物を調製した。表 9 に示す量はグラム単位による。実施例 31 および 32 は一般的なリソグラフィー手順 2 を用い、そして表 10 に示すごとき別なフィルム厚さ条件 340 nm の下でリソグラフィーによって評価した。ウェーファはフォトスピード、解像度、D O F およびプロファイルについて走査電子顕微鏡で検査した。結果を、用いた対応するソフトバーク温度とともに表 10 に示す。表 10 中のエネルギーの大きさはラインとスペースの幅が等しい 130 nm のラインスペースパターンを解像するためのエネルギーをさす。

40

【0075】

【表 9】

表 9

実施例	ポリマー P1	ポリマー P2	ビス(第3級-ブチルスルホニル)ジアゾメタン	co-PAG	co-PAG の量	DBU	TMEA	アンチピレン	PGMEA
31**	5.467	4.473	0.605	TTBPS-ナフレート	0.403	0.03	0.005	0.015	89.00
32	5.61	4.586	0.308	PAG 9	0.462	0.039	-	0	89.00

** 比較例

10

【0076】

【表 10】

表 10

実施例	ソフトベーク温度 (°C)	解像度	エネルギーの大きさ (130nm) (mJ/cm ²)	130nmでのDOF (μm)	レジストの厚さ フィルムプロファイルに関する所見			
					(nm)	勾配	表面の質	定在波
31a**	130	130nm	48	0.6	340	僅かな勾配	丸味あり	僅かな定在波
31b**	130	130nm	46	0.3	360	垂直	平坦、尖頭あり	中程度の定在波
32a	130	130nm	48	0.7	340	垂直	丸味あり	中程度の定在波
32b	130	130nm	47	0.7	360	垂直	平坦	中程度の定在波

** 比較例

20

【0077】

表 10 の結果は、フォトレジストフィルムの厚さの変化にともなって先行技術のレジストのフォトレジスト性能が変化する問題を例示する。このようなフォトレジスト厚さの差異は、基板上にフォトレジストが現存する形状のままコーティングされる時に生じる。実施例 31 における先行技術の処方物は、フォトレジストのフィルム厚みがただの 20 nm しか異ならなく、著しく異なりそしてより小さい DOF を有する。1 つのフィルム厚さにおいて、DOF は画像のブリッジング (bridging) によって制限される。他のフォトレジストフィルムの厚さにおいて DOF はライン崩壊によって制限される。本発明の処方物 (実施例 32) は、これらの問題によるようには制限されず、従ってフォトレジストフィルムの厚さの変化に応じてより大きくそしてより小さく変化する DOF を有する。

30

【0078】

実施例 33 ~ 38

表 11 に示す量に従う様々なビス (パーフルオロアルキルスルホニル) -イミド型 PAG の組み合わせ、2 つのビス (スルホニル) ジアゾメタン コー PAG の 1 つ、ポリマー P1、ポリマー P2、1, 8-ジアゾビシクロ [5. 4. 0] ウンデセ-7-エン (DBU)、アンチピレンおよび 89 部の PGMEA を使用して一般的な処方手順に記載したように実施例 33 ~ 38 のための処方物を調製した。表 11 に示す量は部単位による。すべての処方物のための 110 °C のソフトベークを用いて、一般的なリソグラフィー手順 2 を採用してリソグラフィーによって試験した。結果を表 12 に表示する。

40

【0079】

【表 1 1】

表 1 1

実施例	ポリマー P1	ポリマー P2	ビス(スルホニル)ジアゾメタン/量	第1のビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドPAG	第1のPAGの量	第2のビス(パーフルオロアルキルスルホニル)イミドPAG	第2のPAGの量	DBU	アンチピレン
33**	5.706	4.669	t-ブチル/0.605					0.014	0.006
34	5.701	4.146	t-ブチル/0.121	PAG 8	0.182	PAG 3	0.182	0.021	0.009
35	10.365	0	t-ブチル/0.242	PAG 8	0.362			0.021	0.009
36	5.696	4.142	t-ブチル/0.242	PAG 6	0.363			0.027	0.012
37	5.701	4.664	シクロヘキシル/0.242	PAG 8	0.363			0.021	0.009
38	5.696	4.142	t-ブチル/0.242	PAG 9	0.182	PAG 10*	0.182	0.027	0.012

** 比較例

*PAG 10 = 3M Corporationから入手されるトリス-(第3級-ブチルフェニル)フルホニウム-ビス-(トリフルオロメタンスルホニル)イミド

【0 0 8 0】

【表 1 2】

表 1 2

実施例	ソフトベーク温度 (°C)	PEB (°C)	エネルギーの大きさ (130 nm) (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	130nmでのDOF プロフィール			
					(μm)	勾配	表面の質	定在波
33**	110	110	32	0.13	0.2	後退する	丸味あり	少ない
34	110	110	48	0.13	0.6	僅かな勾配	平坦	僅か
35	110	110	38	0.13	0.4	垂直	平坦	少ない
36	110	110	35	0.13	0.6	僅かな勾配	丸味あり	僅か
37	110	110	45	0.13	0.8	垂直	丸味あり	中程度
38	110	110	48	0.13	0.6	僅かな勾配	丸味あり	僅か

** 比較例

【0 0 8 1】

これらの実験からの結果は、対称性または非対称のパーフルオロスルホニルイミド型PAGまたはこれらの混合物をビス(スルホニル)ジアゾメタン型PAGに添加するとリソグラフィー性能が改善されることを示す。

【0 0 8 2】

本発明をその特定の態様を参照しつつ述べたが、本記載に開示された発明概念の趣意および範囲から逸脱することなく変化、改変および変更を行いうることが分かるであろう。従って、付属する特許請求範囲の趣意および範囲に属するようなこのような変化、改変および変更はすべて包含される。

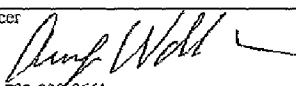
10

20

30

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/US03/21031										
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER												
IPC(7) : G03F 7/038 US CL : 430/ 270.1, 281.1, 286.1, 322,328, 330 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC												
B. FIELDS SEARCHED												
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) U.S. : 430/ 270.1, 281.1, 286.1, 322,328, 330												
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched												
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)												
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT												
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.										
X	JP 2002131898 A (KANNA et al) 9 May 2002 (09.05.2002), pages 33 and 36-44, and examples.	1-22										
E, Y	US 2004/0072094 A1 (SHIMA et al.) 15 April 2004 (15.04.2004), paragraph [0010]	1-22										
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.												
* Special categories of cited documents: <table border="0"> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention											
"E" earlier application or patent published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone											
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art											
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family											
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed												
Date of the actual completion of the international search 14 July 2004 (14.07.2004)		Date of mailing of the international search report 25 AUG 2004										
Name and mailing address of the ISA/US Mail Stop PCT, Attn: ISA/US Commissioner for Patents P.O. Box 1450 Alexandria, Virginia 22313-1450 Facsimile No. (703) 305-3230		Authorized officer Mark Huff  Telephone No. 703-308-0661										

フロントページの続き

- (72)発明者 デイヴィッド・ブゾゾウィ
アメリカ合衆国ロードアイランド州02809, プリストル, キングスウッドロード7
- (72)発明者 コーカーブ・ジェイ・トマス
アメリカ合衆国ロードアイランド州02898, ワイオミング, カーノブレン20
- (72)発明者 ジョン・ピー・ハットフィールド
アメリカ合衆国ロードアイランド州02832, ホープヴァリー, スプリングストリート139
- (72)発明者 ロレンス・フェレイラ
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02720, フォールリヴァー, ウォールナットストリート598
- (72)発明者 アンドルー・ブレイクニー
アメリカ合衆国マサチューセッツ州02771, シーコンク, ブルックサイドコート30
- F ターム(参考) 2H025 AA02 AB16 AC04 AC08 AD03 BE00 BE07 BG00 CC03 FA01
FA12 FA17 FA29
2H096 AA25 BA11 BA20 DA01 EA03 EA05 FA01 HA01 JA02 JA03
JA04